

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2002年 8月27日

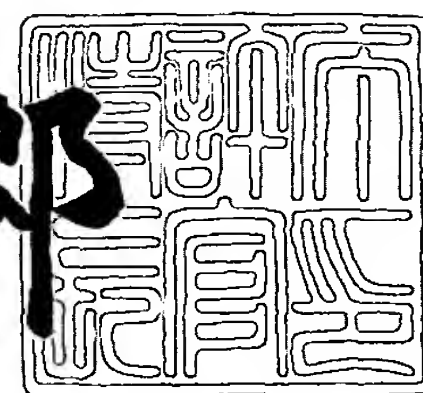
出願番号
Application Number: 特願2002-247190
[ST. 10/C]: [JP 2002-247190]

出願人
Applicant(s): 株式会社アルバック

2003年 7月 9日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3054570

【書類名】 特許願

【整理番号】 K020177

【提出日】 平成14年 8月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/316

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック
 半導体技術研究所内

 【氏名】 山田 和弘

【発明者】

 【住所又は居所】 静岡県裾野市須山 1 2 2 0 - 1 株式会社アルバック
 半導体技術研究所内

 【氏名】 藤井 宣年

【特許出願人】

 【識別番号】 000231464

 【住所又は居所】 神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

 【氏名又は名称】 株式会社アルバック

【代理人】

 【識別番号】 100060025

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 北村 欣一

 【電話番号】 03-3503-7811

【選任した代理人】

 【識別番号】 100099287

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 吉岡 正志

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 012449

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】**【物件名】** 明細書 1**【物件名】** 図面 1**【物件名】** 要約書 1**【包括委任状番号】** 0108838

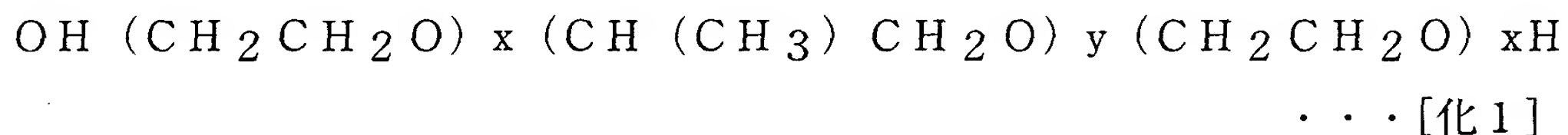
【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「次世代半導体材料・プロセス基盤技術開発」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書**【発明の名称】 多孔質シリカ膜の形成方法****【特許請求の範囲】**

【請求項 1】 加水分解性のアルコキシシラン化合物と水とアルコールと界面活性剤とを用いる多孔質シリカ膜の形成方法において、前記界面活性剤として、D u N o u y 法表示により 0.1 重量%濃度及び 25℃において 45 N/m以上の表面張力を備えた 1 種類以上の非イオン性界面活性剤を用い、該非イオン性界面活性剤と前記アルコキシシラン化合物と水とアルコールとを混合して成る混合溶液を基板上に塗布した後に、該混合溶液中の前記界面活性剤を分解または燃焼することを特徴とする多孔質シリカ膜の形成方法。

【請求項 2】 前記非イオン界面活性剤は、



(示性式[化1]中、X及びYは、それぞれ、 $1 \leq X \leq 185$ 及び $5 \leq Y \leq 70$ を満たす整数を示す。)

[化1]で表されるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物から成ることを特徴とする請求項 1 に記載の多孔質シリカ膜の形成方法。

【請求項 3】 前記混合溶液の混合比を、前記アルコキシシラン化合物 1 モルに対して、前記水 8 ～ 50 モル及び前記[化1]で示されるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物 0.1 ～ 0.5 モルとしたことを特徴とする請求項 2 に記載の多孔質シリカ膜の形成方法。

【請求項 4】 前記界面活性剤として、前記非イオン性界面活性剤にさらに陽イオン性または非イオン性界面活性剤を混合して成る混合界面活性剤を用いることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 項に記載の多孔質シリカ膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は多孔質シリカ膜の形成方法に関する。多孔質シリカ膜は、優れた低比誘電率特性から半導体用絶縁膜として、また、優れた低屈折率特性からディスプレイ

レイ分野での低屈折率光学膜として有用である。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

加水分解性のアルコキシシラン化合物と水-アルコール系の溶媒と孔形成材料とを用いた混合溶液を基板上で焼成処理して得られる多孔質シリカ膜は、L S I などの銅配線の層間絶縁膜用途で半導体用材料として、また、透明導電膜に積層した際の内部発光の高効率取り出しを可能とするディスプレイ用材料として有望である。さらに、太陽電池などにおいて、外部からの入射光に対する反射防止など新規用途への応用も可能である。

【 0 0 0 3 】

このように多孔質シリカ膜が着目されるのは、ゾル-ゲル法による湿式工程の簡便さに加え、1.5以下の低比誘電率特性や低屈折率特性によるものであるが、一方で、多孔質構造ゆえ機械的な強度不足が不安視される。

【 0 0 0 4 】

例えば、半導体プロセスにおいて、銅デュアルダマシン（象嵌細工）配線構造の形成のため化学的機械的研磨（CMP）を行う際や、ボンディング装置により高速のワイヤボンディングを行う際に、構造上の強度不足から多孔質膜が破壊されることがある。そして、多硬質膜の実用化を阻む要因は、こうした強度不足や、空孔内への水分吸着による絶縁性能劣化のおそれにあるとされる。

【 0 0 0 5 】

また、ディスプレイ分野においても、多孔質膜の強度不足対策として、その強度を補うための補強層を中間層として積層構造に追加することがある。このような対策は多層構造の簡素化要求に逆行するものであるため、多孔質シリカ膜の強度不足は、その膜厚縮小や表面平坦化の追求と並んで重要な問題となっている。

【 0 0 0 6 】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、上記問題点に鑑み、従来指摘されてきた強度不足を解消するような機械的強度を備えた多孔質シリカ膜を形成する方法を提供することを課題としている。この場合に求められる強度は、例えば、半導体分野やディスプレイ分野に

おける実用化水準に合致することを想定している。

【 0 0 0 7 】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するため、本発明の多孔質シリカ膜の形成方法は、加水分解性のアルコキシシラン化合物と水とアルコールと界面活性剤とを用い、この際に、界面活性剤として D u N o u y 法表示により 0 . 1 重量%濃度及び 2 5 ℃において 4 5 N / m 以上の表面張力を備えた 1 種類以上の非イオン性界面活性剤を用い、この非イオン性界面活性剤とアルコキシシラン化合物と水-アルコール系溶媒とを混合して成る混合溶液を基板上に塗布した後に、この混合溶液中の界面活性剤を分解または燃焼するものとした。

【 0 0 0 8 】

これにより、ゾル-ゲル法などの湿式処理を経た後、上記した界面活性剤の分解や燃焼のための焼成処理などを行って形成される多孔質シリカ膜は、表面張力の大きな界面活性剤の液晶を鑄型として多数の空孔を生成するので空隙強度が改善される。そして、このような空孔が多数形成された膜全体においても強度が向上し、形成される多孔質シリカ膜は十分な機械的強度を備えることができる。なお、上記中の D u N o u y 法は、種々の表面張力測定法の中で輪環法による静的測定法に分類されるものである。

【 0 0 0 9 】

この場合、前記非イオン界面活性剤として、上記示性式[化 1]で表されるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物を好適例とすることができる。このような縮合物は骨格の長い直鎖構造であり、臨界ミセル濃度以上のある濃度では様々な形態の液晶を作る。この液晶を鑄型として形成される多孔質シリカ膜中の空孔は長手方向が極端に長い構造で形成される。また、空孔間に存在するシリカ壁の厚さも均一となるため応力が加わった時、応力集中がなく高強度の構造となる。

【 0 0 1 0 】

また、上記した混合溶液は、アルコキシシラン化合物 1 モルに対して、水 8 ～ 5 0 モル及び上記[化 1]で示されるポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン

縮合物 0. 1 ~ 0. 5 モルの混合比としたものを好適例とする。

【 0 0 1 1 】

【発明の実施の形態】

本発明の多孔質シリカ材料の形成方法は、多孔質シリカ材の前駆体たるアルコキシシラン化合物溶液を酸加水分解またはアルカリ加水分解して得られる溶液を加熱処理して、この前駆体溶液中の溶媒や水、酸またはアルカリ触媒などを蒸発させ、その後、界面活性剤を分解させ、取り除くことで多孔質シリカ材料を得る。

【 0 0 1 2 】

また、上記の加熱処理前に、多孔質シリカ材料の前駆体溶液を基板上にスピコート等により塗布して材料の形成を行うと、このような形成方法は基板上の多孔質シリカ膜の成膜工程となる。

【 0 0 1 3 】

多孔質シリカ材料の前駆体としてはテトラエトキシシラン（以下 T E O S とも言う。）のようなシリコンアルコキシドが用いられる。加水分解の触媒としては、酸によるものでもアルカリによるものであってもよく、酸加水分解による場合、硝酸や塩酸などの無機酸、ギ酸などの有機酸を用いることができ、また、アルカリ加水分解による場合はアンモニア等を用いることができる。

【 0 0 1 4 】

界面活性剤としては、上記[化 1]で示すポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物などの非イオン性界面活性剤を用いることが好ましく、この界面活性剤が分解するにつれて、得られるシリカ材料内に多数の空隙部分が生じ、上記のように基板上に成膜される場合には、かくして多孔質化された薄膜構造が形成される。

【 0 0 1 5 】

上記前駆体溶液に用いる物質の使用量は、前駆体たるアルコキシシラン化合物 1 モルに対して、水 8 ~ 5 0 モル、及び上記ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン縮合物 0. 1 ~ 0. 5 モルを添加したものが望ましい。

【 0 0 1 6 】

上記したように、多孔質シリカ材料の前駆体溶液を半導体基板上に通常のスピコート法などの塗布方法により塗布した後は、ついで公知の赤外線加熱炉などを用いて加熱処理し、水-アルコール系溶媒、酸またはアンモニア、及び界面活性剤、その他の物質などを蒸発させ、多孔質シリカ膜を形成する。この場合の加熱処理条件は、前記溶媒及び酸またはアンモニアなどを蒸発させることができ多孔質膜を得ることができる条件であれば、特に制限はない。

【0017】

なお、比誘電率の低い多孔質膜を得るためには、好ましくは、空气中で50～350℃程度の温度で処理して主として溶媒を蒸発させ、次いで、界面活性剤その他の有機物質などを蒸発させることのできる温度（例えば、250～500℃）で、得られる多孔質膜の構造が破壊されない時間の間熱処理すればよい。

【0018】

このようにして得られる多孔質シリカ膜は、顕著な低比誘電率特性と低屈折率特性と高い強度を示し、半導体プロセスやディスプレイ分野において、十分実用的な機械的強度を持つ層間絶縁膜を得ることができる。

【0019】

また、本発明では、多孔質シリカ材料の前駆体として好ましくはTEOSなどのアルコキシシラン化合物を用いている。このものでは、界面活性剤の種類や添加量を調整して、例えば空隙率60%以上の低比誘電率の層間絶縁膜を作製することが可能であり、空隙率が高くなるに従って、例えば80%程度に達すると、絶縁膜を構成する材料の物性の比誘電率に対する寄与は少なくなり、空気が支配的になるため、非常に比誘電率の小さい層間絶縁膜が得られるのである。また、アルコキシシラン化合物の替りに加水分解可能なアルコキシドを用いても、アルコキシシラン化合物の場合と同様に多孔質膜を作製することができる。このようなアルコキシドとしては、例えば、 $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Zr}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などの周期表4A族に属するチタン、ジルコニウムなどのアルコキシドが用いられ得る。

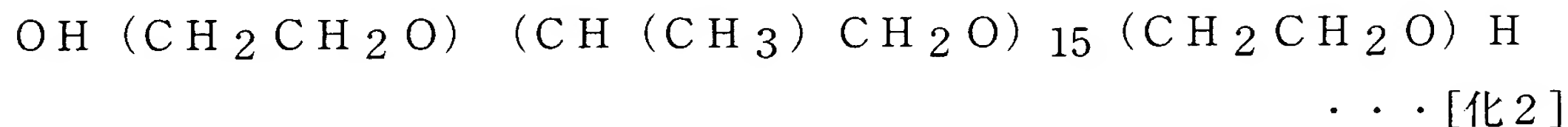
【0020】

【実施例】

以下、本発明の実施例を、図面を参照して説明する。

【0021】

[実施例1] TEOSとして1モルとH₂Oとして11モルと非イオン性界面活性剤として、



[化2]で示される平均分子量944のL31とを、エタノール中強酸性環境下室温で攪拌して均一にした透明混合溶液を作成した。このときの、Du Nouy法による上記L31の表面張力は46.9 N/mであった(0.1重量%濃度及び25℃)。ここで、該溶液中のTEOS 1モルに対する上記L31の添加量を0.25、0.31、0.45及び0.73モルの4種類に調整したものを用意し、それぞれ塗布液とした。

【0022】

半導体シリコン基板上に、各塗布液を2500 rpmでスピコートした後、公知の赤外線加熱炉を用いて、該基板を、初めに大気雰囲気下130℃で1時間、次に、空气中400℃で1時間、それぞれ焼成処理した。これらの処理に要する条件、即ち、温度条件、昇温時間及び保持時間は、特に制限されるものではなく、これにより得られる多孔質シリカ膜の膜質性能を損なわない条件範囲であれば良い。また、最後に、ヘキサメチルジシラザン(以下HMDSとも言う。)をN₂中に含有させた混合蒸気を、1 kPaで公知の赤外線加熱炉に導入して400℃で30分間熱処理をして多孔質シリカ膜が疎水性を備えるようにした。

【0023】

このようにして得られた各塗布液による多孔質シリカ膜について、1 MHz設定時の水銀プローブ法による比誘電率とナノインデンテーション法による弾性率及び硬度をそれぞれ測定したところ、下記[表1]に示す結果が得られた。

【0024】

【表 1】

L31/TEOSモル比	比誘電率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
0.25	2.6	9.2	0.89
0.31	2.4	6.2	0.64
0.45	2.2	4.7	0.49
0.73	2.0	5.7	0.41

【0 0 2 5】

[表 1]から明らかなように、L 3 1 の添加量が多くなると形成される多孔質シリカ膜の比誘電率が低下することが分る。一方、添加量が大きくなると、溶液の表面張力が増大するため基板への塗布が困難になり、特に 8 ～ 1 2 インチウェハ等の大面積基板上へ多孔質シリカ膜を均一に塗布形成することが困難になる。

【0 0 2 6】

また、[実施例 1]により得られた多孔質シリカ膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 写真の一例 (L 3 1 / T E O S = 0 . 7 3) を図 1 (a) 及び (b) に示す。

【0 0 2 7】

図 1 の写真より、比誘電率の実測値から多孔質シリカ膜の空隙率は 4 0 % 以上であると推測されるにもかかわらず、SEM 写真からは空孔が観測されず、数 nm オーダーの微小空孔が形成されていることが分る。

【0 0 2 8】

[比較例 1 ～ 3]従来の多孔質シリカ膜 (J S R 社製 L K D 5 1 0 9、旭化成社製 A L C A P - S 5 1 0 0 及び富士通社製 P o r o u s s i l i c a) と、L 3 1 のモル比 0 . 7 3 における [実施例 1] とを比較したところ下記 [表 2] に示す結果が得られた。なお、[実施例 1] 中の屈折率の測定には、分光エリプソメトリにて波長 6 3 3 nm での屈折率の値を用い、[比較例 1] において弾性率及び硬度に実測値を用いた以外は文献公表値を用いている。

【0 0 2 9】

【表 2】

	多孔質膜種類	比誘電率	屈折率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
[実施例 1]	(L31/TEOS=0.73)	2.0	1.21	5.7	0.41
[比較例 1]	LKD5109	2.2	1.25	3.2	0.45
[比較例 2]	ALCAP5100	2.2	1.27	3.3	-
[比較例 3]	Porous silica	2.2	-	5.5	-

【0030】

[表 2] から、本発明により形成される多孔質シリカ膜は、従来例のものより低比誘電率及び低屈折率を有するにもかかわらず、高い弾性率を備えると共に硬度においても遜色のないものであることが分る。

【0031】

[実施例 2] TEOS として 0.85 モルと H₂O として 1.1 モルとジメチルジエトキシシラン（以下、DEDMS とも言う。）として 0.15 モルと非イオン性界面活性剤として 0.017 モルの

OH(CH₂CH₂O)₁₅(CH(CH₃)CH₂O)₅₅(CH₂CH₂O)₁₅H
 . . . [化 3]

[化 3] で示される平均分子量 4643 の P103 とを、エタノール中強酸性環境下室温で攪拌して均一にした透明混合溶液を作成した。その後、この混合溶液に、[化 2] で示される L31 として 0.11 モルを混合して均一な混合溶液を作成した。このときの、Du Nouy 法による上記 P103 の表面張力は 34.4 N/m であった（0.1 重量% 濃度及び 25℃）。

【0032】

この混合溶液を塗布液として、[実施例 1] と同様の条件で、多孔質シリカ膜を形成し、比誘電率と弾性率及び硬度とをそれぞれ測定したところ、下記 [表 3] に示す結果が得られた。

【0033】

[比較例 5] [化 2] で示される L31 の替りに、[化 3] で示される P103 を、さらに 0.053 モルを用いた以外は、[実施例 2] と同様にして塗布液を作成した。これにより多孔質シリカ膜を形成し、比誘電率と弾性率及び硬度とをそれ

ぞれ測定したところ、下記[表 3]に示す結果が得られた。

【 0 0 3 4 】

【表 3】

	界面活性剤種類	比誘電率	弾性率 (GPa)	硬度 (GPa)
[実施例 2]	P103+L31	1.85	4.2	0.35
[比較例 5]	P103のみ	1.83	1.5	0.16

【 0 0 3 5 】

[表 3]から、L 3 1 を加えて形成した多孔質シリカ膜は、P 1 0 3 のみで形成したものと比較して、同等の比誘電率を示しながら、機械的強度が 2 倍以上に向上することが分る。

【 0 0 3 6 】

また、[実施例 2]により得られた多孔質シリカ膜の走査型電子顕微鏡（S E M）写真のを図 2（a）及び（b）に示す。

【 0 0 3 7 】

図 2 の写真より、[実施例 2]により得られる多孔質シリカ膜は[実施例 1]のものより平滑性に優れていることが分る。また、[実施例 1]の場合と同様に空孔が観測されず、数 n m オーダーの微小空孔が形成されていることが分る。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】

以上の説明から明らかなように、本発明によれば、表面張力が比較的大きい非イオン性界面活性剤を添加することにより、機械的強度に優れた多孔質シリカ膜が形成される。また、その形成方法は、湿式法と焼成処理とを経る簡便なものである。

【 0 0 3 9 】

そして、このようにして形成される多孔質シリカ膜は、低比誘電率及び低屈折率を維持した機械的強度に優れたものであるため、半導体分野における低比誘電率の層間絶縁膜やディスプレイ分野における低屈折率膜として実用上の要求水準に合致したものとなり得る。

【図面の簡単な説明】

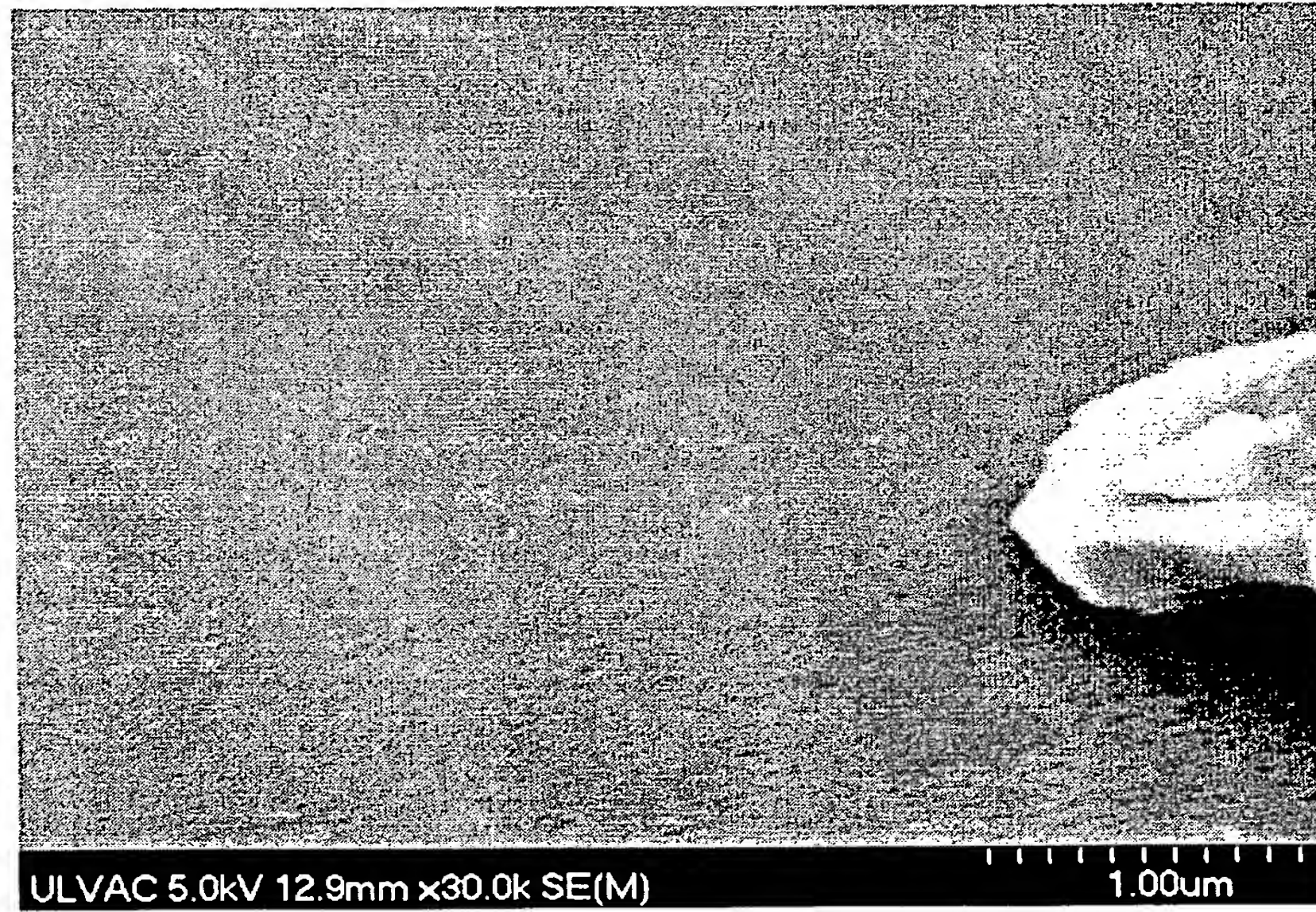
【図 1】 (a) (b) [実施例 1] で形成される多孔質シリカ膜の S E M 写真

【図 2】 (a) (b) [実施例 2] で形成される多孔質シリカ膜の S E M 写真

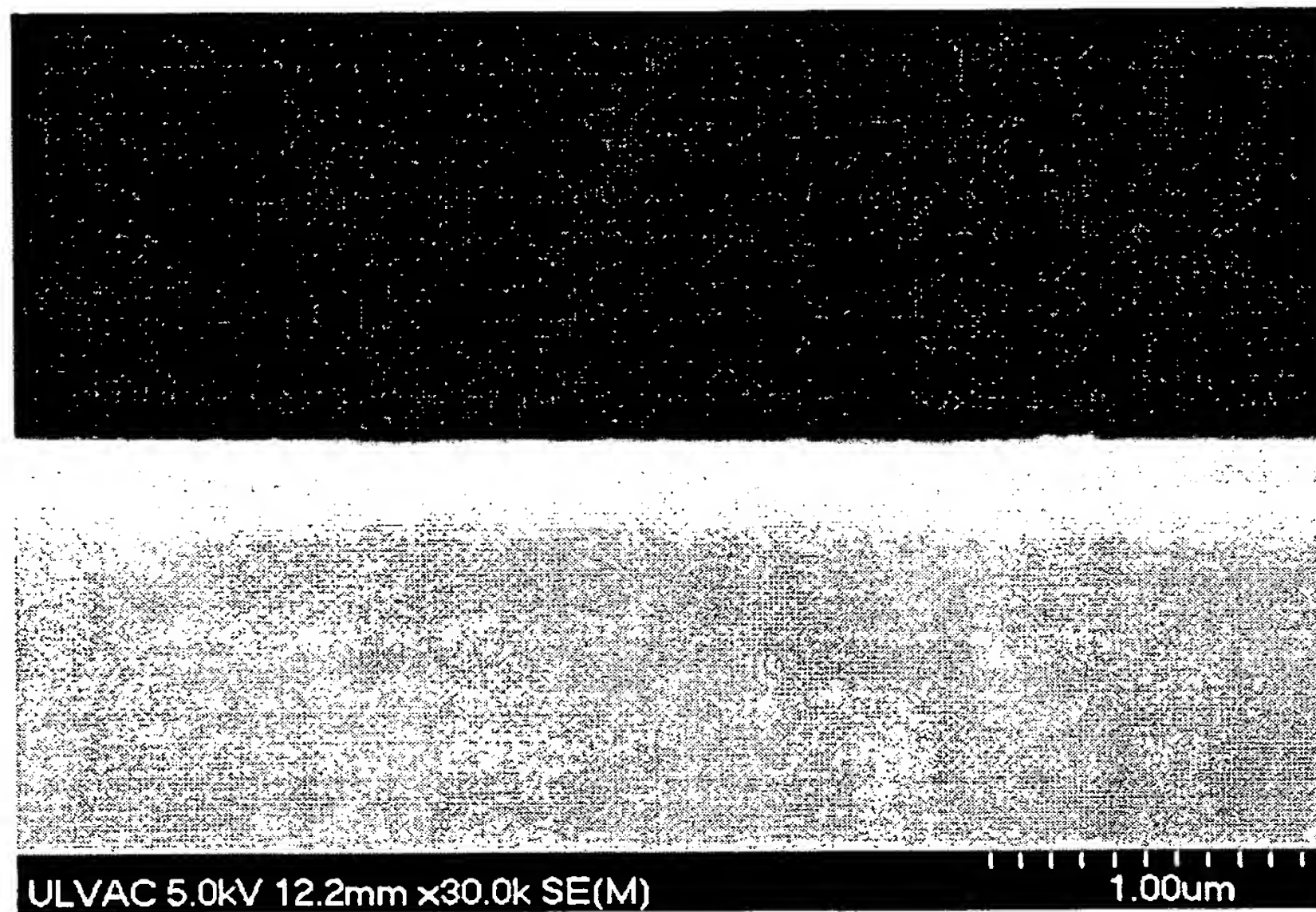
【書類名】 図面

【図 1】

(a)

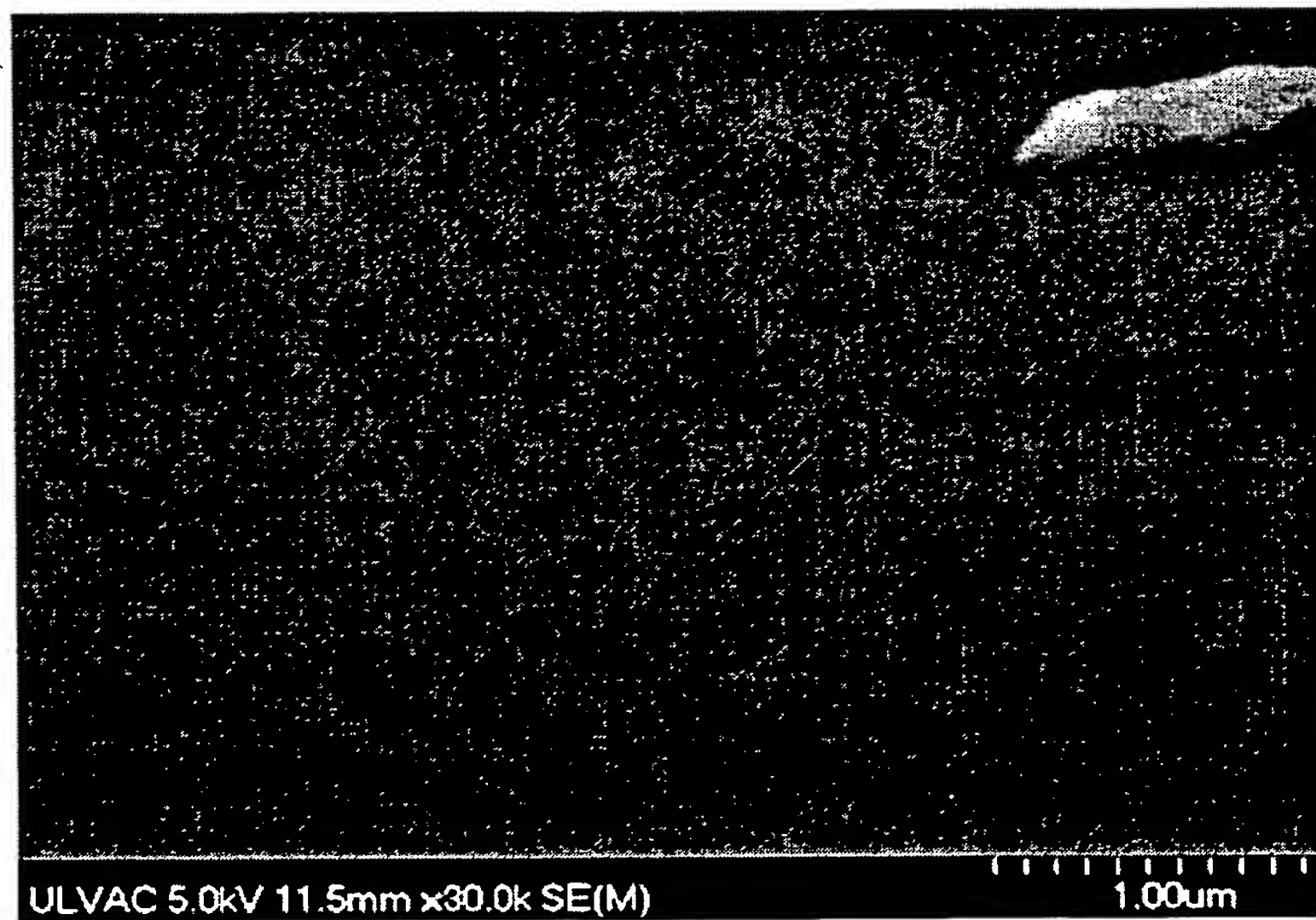


(b)

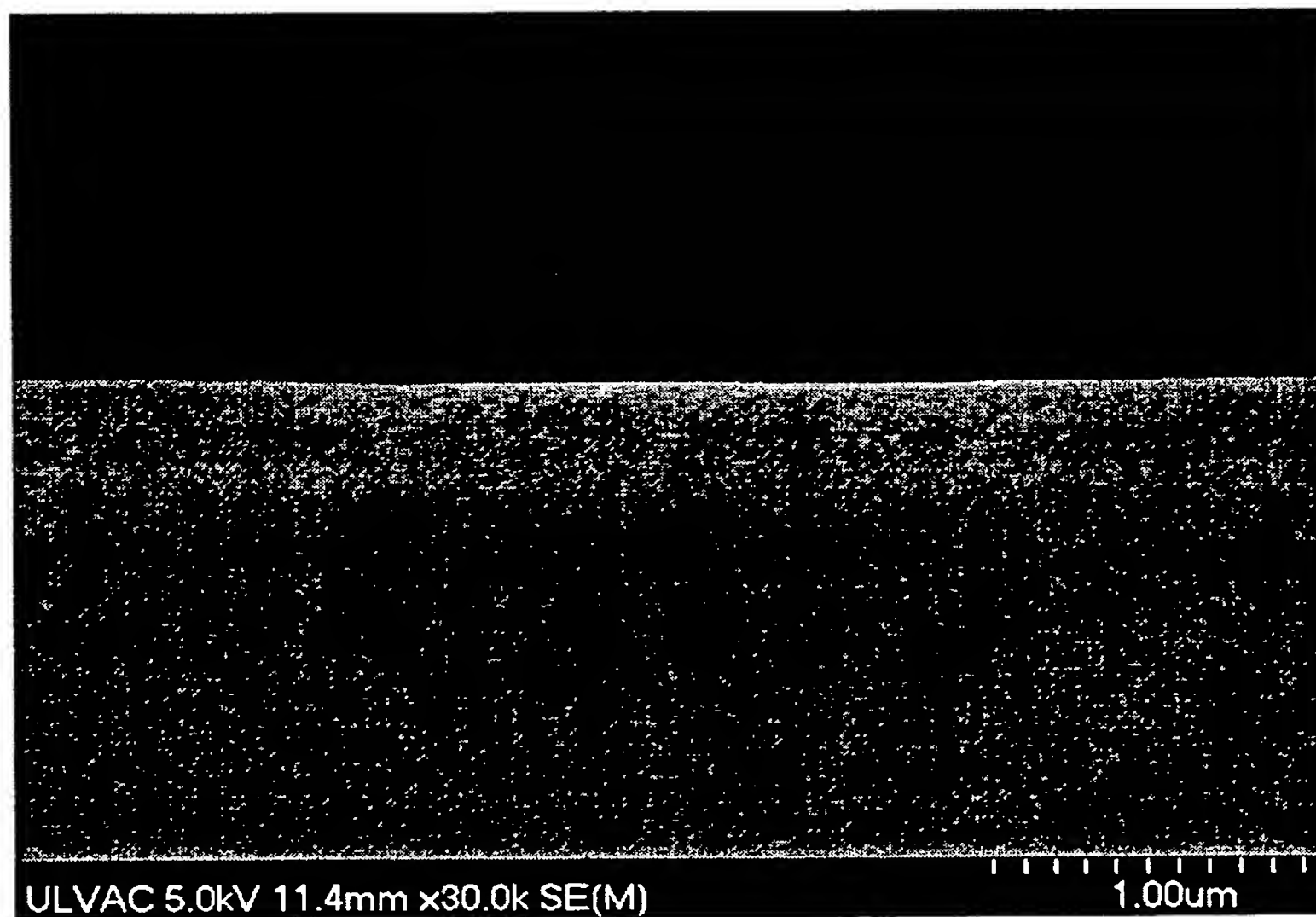


【図 2】

(a)



(b)

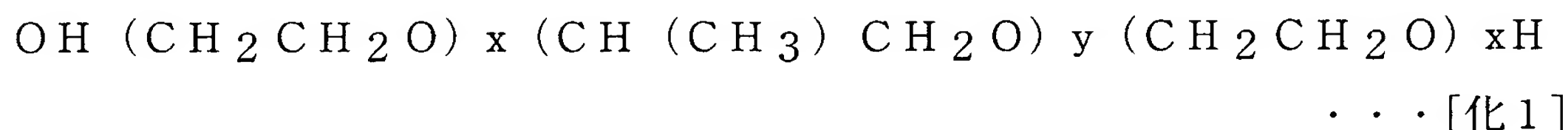


【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 機械的強度を備えた多孔質シリカ膜を形成する方法を提供する。

【解決手段】 界面活性剤として、D u N o u y 法表示により 0. 1 重量%濃度及び 2 5 ℃において 4 5 N/m以上の表面張力を備えた 1 種類以上の非イオン性界面活性剤を用い、この非イオン性界面活性剤と加水分解性のアルコキシシラン化合物と水とアルコールとを混合して成る混合溶液を基板上に塗布した後に、この混合溶液中の界面活性剤を分解または燃焼して多孔質シリカ膜を形成する。このときの界面活性剤は、



(X 及び Y は、それぞれ、 $1 \leq X \leq 185$ 及び $5 \leq Y \leq 70$ を満たす整数を示す。)

示性式[化 1]で示されるものが好適である。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 2 - 2 4 7 1 9 0

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 3 1 4 6 4]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 7 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

神奈川県茅ヶ崎市萩園 2 5 0 0 番地

氏 名

株式会社アルバック